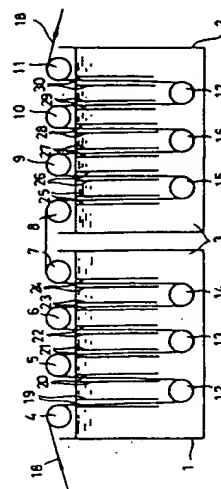


(54) FORMING METHOD OF ELECTRODE FOR ALKALI STORAGE BATTERY

(11) 59-163752 (A) (43) 14.9.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-38852 (22) 8.3.1983
 (71) SANYO DENKI K.K. (72) TAKAHISA AWAJIYA(3)
 (51) Int. Cl. H01M4/26

PURPOSE: To set the electrode plates to the perfectly discharged condition and suppress over-discharge of electrode plates as much as possible by adjusting a current value to be supplied to the electrode plate through detection of discharged condition of electrode plate from a voltage value between the last electrode pair where electrode plates are opposed in the discharge reservoir and the electrode plate opposing such electrode pair.

CONSTITUTION: The fooped alkali storage battery electrode plates 18 are caused to pass continuously through a charging reservoir 1 and discharging reservoir 2 for the forming process. In such a case, a plurality of discharge power supplies 8~11 and a plurality of electrode pairs 25~30 are disposed in the discharge reservoir, a voltage between the electrode pair 30 of electrode pairs 25~30 to which the electrode plate 18 opposes finally and the electrode plate 18 opposing to said electrode pair 30 is detected, a current to be supplied of one or more power supplies among said plurality of power supplies 8~11 is adjusted in accordance with such detected voltage for the discharging. For example, said voltage is adjusted to $-1.2V \sim -3.2V$ by changing a current to be supplied by the power supplies 8~11 to the electrode plate. Thereby, the voltage can be adjusted to such a value as indicating the areas wherein the capacitance exists or does not exist on the electrode plate opposing to the electrode pair 30 and the discharging condition of electrode plate can be supposed. As a result, said voltage is approximated to a value which is indicated when capacitance remains at the entire part of electrode opposing to the electrode pair 30.

**(54) MANUFACTURE OF ANODE PLATE FOR ALKALI STORAGE BATTERY**

(11) 59-163753 (A) (43) 14.9.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-38853 (22) 8.3.1983
 (71) SANYO DENKI K.K. (72) HIDEHARU YAMAMOTO(5)
 (51) Int. Cl. H01M4/28

PURPOSE: To obtain an anode plate which assures high application efficiency of active substance and realized sharp volume efficiency up and capacitance up of electrode plate by allowing cobalt hydroxide to exist on the active substance surface in the particular rate for nickel hydroxide.

CONSTITUTION: A porous metal substrate holding nickel hydroxide which is the anode active substance is immersed into the aqueous solution of nitrate containing cobalt nitric acid and such substrate is then subjected to the alkali processing. Thereby, the cobalt hydroxide of 0.5~5wt% can exist for the nickel hydroxide on the active substance surface. On the occasion of forming said anode plate, for example, in case cobalt nitric acid is used in the amount of 75% or more of said nitrate, or in case immersion of said porous metal substrate into aqueous solution of nitric acid is set in the relation of $X \leq (95 - Y)/2.5$, due to the relation between the immersing time X(min) and liquid temperature Y(°C), the anode plate having more larger capacitance of electrode plated can be obtained.

(54) PASTED POSITIVE PLATE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

(11) 59-163754 (A) (43) 14.9.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-38807 (22) 8.3.1983
 (71) YUASA DENCHI K.K. (72) MASAHICO OSHITANI(2)
 (51) Int. Cl. H01M4/32, H01M4/52, H01M4/80

PURPOSE: To obtain a low-cost positive nickel plate having high performance and productivity by packing an active material consisting of a three-component system composed of nickel hydroxide, cobalt hydroxide and cadmium hydroxide into a porous sintered body prepared by sintering specified nickel fiber.

CONSTITUTION: A positive active material consisting of a three-component system composed of nickel hydroxide, cobalt hydroxide and cadmium hydroxide is packed into a porous sintered body made by sintering $4 \sim 50\mu$ nickel fiber prepared from nickel powder or nickel oxide powder. For instance, an organic binder, water and the like are added to nickel powder or nickel oxide powder to make a paste which is then extruded from a nozzle with a minute hole thereby making fiber. The thus obtained fiber is heated to around 500°C to remove the organic binder, water and the like contained in it. After that, the heated fiber is sintered in a reducing atmosphere at a high temperature of around $1,000^\circ\text{C}$, thereby obtaining a porous sintered body.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **59163753 A**

(43) Date of publication of application: **14.09.84**

(51) Int. Cl

H01M 4/28

(21) Application number: **58038853**

(22) Date of filing: **08.03.83**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:
YAMAMOTO HIDEHARU
ISOOKA HIROYUKI
NAKATANI KENSUKE
KANBAYASHI MAKOTO
MIYATA HIROYUKI
MORIOKA YUJI

(54) MANUFACTURE OF ANODE PLATE FOR ALKALI STORAGE BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an anode plate which assures high application efficiency of active substance and realized sharp volume efficiency up and capacitance up of electrode plate by allowing cobalt hydroxide to exist on the active substance surface in the particular rate for nickel hydroxide.

CONSTITUTION: A porous metal substrate holding nickel hydroxide which is the anode active substance is immersed into the aqueous solution of nitrate containing cobalt nitric acid and such substrate is then subjected to the alkali processing. Thereby, the cobalt hydroxide of 0.5 @5wt% can exist for the nickel hydroxide on the active substance surface. On the occasion of forming said anode plate, for example, in case cobalt nitric acid is used in the

amount of 75% or more of said nitrate, or in case immersion of said porous metal substrate into aqueous solution of nitric acid is set in the relation of $X^2(95-Y)/2.5$, due to the relation between the immersing time X(min) and liquid temperature Y(°C), the anode plate having more larger capacitance of electrode plated can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—163753

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 4/28

識別記号

庁内整理番号
2117—5H④ 公開 昭和59年(1984)9月14日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑥ アルカリ蓄電池用陽極板の製造方法

① 特 願 昭58—38853

② 出 願 昭58(1983)3月8日

⑦ 発 明 者 山本英晴
守口市京阪本通2丁目18番地三
洋電機株式会社内⑦ 発 明 者 磯岡寛行
守口市京阪本通2丁目18番地三
洋電機株式会社内⑦ 発 明 者 中谷謙助
守口市京阪本通2丁目18番地三
洋電機株式会社内⑦ 発 明 者 神林誠
守口市京阪本通2丁目18番地三
洋電機株式会社内⑦ 発 明 者 宮田裕之
守口市京阪本通2丁目18番地三
洋電機株式会社内⑦ 発 明 者 盛岡勇次
守口市京阪本通2丁目18番地三
洋電機株式会社内⑦ 出 願 人 三洋電機株式会社
守口市京阪本通2丁目18番地

⑦ 代 理 人 弁理士 佐野静夫

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用陽極板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水酸化ニッケルを主成分とする陽極活物質または水酸化ニッケルのみの陽極活物質を保持した多孔性金属基板を、硝酸コバルトを含む硝酸塩水溶液に浸漬し、次いでアルカリ処理を行ない前記活物質の表面に前記水酸化ニッケルに対し0.5～5重量%の水酸化コバルトを単独で存在させることを特徴とするアルカリ蓄電池用陽極板の製造方法。

(2) 前記硝酸塩の75%以上が硝酸コバルトである特許請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池用陽極板の製造方法。

(3) 前記多孔性金属基板の前記硝酸塩水溶液への浸漬が含浸時間をX(分)、また含浸液温をY(℃)とすると、

$$X \leq (95 - Y) / 2.5$$

の関係である特許請求の範囲第1項または第2項

記載のアルカリ蓄電池用陽極板の製造方法。

8. 発明の詳細な説明

(4) 産業上の利用分野

本発明は活物質表面に水酸化コバルトが単独で存在する層を有するアルカリ蓄電池用陽極板の製造方法に関する。

(4) 従来技術

従来アルカリ蓄電池の陽極板は、カーボニルニッケル粉末を主成分とするスラリーを芯体にコーティングし、これを選元雰囲気下で焼結して得た多孔性ニッケル基板中に、硝酸ニッケルを主成分とした含浸液を含浸し、次いでアルカリ溶液に浸漬して基板の孔中に活物質を充填させる製造方法を用いて作成されている。しかし、最近の市場要求は、前述の製造方法で得た陽極板を用いたアルカリ蓄電池では満足できず、電池の容量アップを強く望むものであり、該市場要求を満たすためにも、極板容量の大きな、また体積エネルギー密度の大きな陽極板を開発する必要がある。極板容量をアップさせる基本的な方法としては、活物質

の利用率を増加させる方法が考えられ、一般に含浸液中に硝酸コバルトを添加しておき活物質中にコバルトを均一に分散するコバルト添加が行なわれている。該コバルト添加は、利用率及び高温特性の向上に有効であるが、陽極板での活物質の利用率は充分ではなかった。

(イ) 発明の目的

本発明はかかる点に鑑み陽極板中の活物質の利用率を引き上げ、極板容量及び体積効率の大きな陽極板を得ることを目的とする。

(ロ) 発明の構成

本発明は、陽極活物質である水酸化ニッケルを保持した多孔性金属基板を、硝酸コバルトを含む硝酸塩水溶液に浸漬し、次いでアルカリ処理を行ない前記活物質表層に前記水酸化ニッケルに対し0.5～5重量%の水酸化コバルトを存在させることにより、極板容量の大きなアルカリ蓄電池用陽極板を作成するものである。前記陽極板を作成するにあたり、前記硝酸塩の75%以上を硝酸コバルトとする場合、また前記多孔性金属基板の硝

す。すなわち、活物質表層はコバルト含有率が高い程良く含浸液組成としてはコバルトが少なくとも75%以上、望ましくは100%で高利用率が得られる。

実験2

実験1と同様の利用率76%の極板を、液温が20℃、45℃、70℃である比重1.4の硝酸コバルト含浸液に夫々任意時間浸漬後、アルカリ水溶液に浸漬して水酸化コバルトに変換し、続いて水洗、乾燥を行ない活物質表層にコバルトを析出させた陽極板を作成した。第2図は硝酸コバルト含浸液での含浸時間と利用率との関係を示した図面であり、第3図は高利用率を得るための含浸時間と含浸液温との関係を示した図面である。第2図より含浸時間が増すにもかかわらず利用率が減少していることがわかる。これは長時間極板を含浸液に浸漬することにより、活物質のニッケルが溶け出し、コバルトとの混合が進み活物質表層部の水酸化コバルトの含有率が減少するためではないかと考えられ、含浸液温が高い程利用率の

減少が早いことも同様の理由であり、高温になる程ニッケルのコバルトへの溶解混合が進行するためである。また含浸液温20℃では含浸時間30分以内、45℃では20分以内、70℃では10分以内で含浸を行なうと利用率の大幅な向上が期待できることがわかる。すなわち、第3図の斜線部の範囲であり、含浸液温をY(℃)、含浸時間をX(分)とすれば一般に

$$X \leq (95 - Y) / 2.5$$

の範囲とする場合には、より一層大きな極板容量の陽極板を得るものである。

(ハ) 実施例

本発明に関する実験及び実施例を以下に示し、図面を用いて説明する。

実験1

硝酸ニッケルを主成分とする含浸液を用いて、化学含浸法により、焼結式ニッケル基板にニッケル陽極を保持せしめた利用率76%の極板を、ニッケルとコバルトの含有率を変化させてなる比重1.4の硝酸塩含浸液に5分間浸漬した後、続いてアルカリ処理、水洗、乾燥を行ない陽極板を作成し、利用率の測定を行なった。第1図は硝酸塩含浸液中のニッケルとコバルトの組成と利用率との関係を示した図面である。図面より明らかな様に含浸液組成によって利用率は大きな影響を受け、コバルトの比率が高くなる程利用率は高い値を示

減少が早いことも同様の理由であり、高温になる程ニッケルのコバルトへの溶解混合が進行するためである。また含浸液温20℃では含浸時間30分以内、45℃では20分以内、70℃では10分以内で含浸を行なうと利用率の大幅な向上が期待できることがわかる。すなわち、第3図の斜線部の範囲であり、含浸液温をY(℃)、含浸時間をX(分)とすれば一般に

$$X \leq (95 - Y) / 2.5$$

で良好な効果が得られる。

実験3

実験1と同様の利用率76%の極板を、異なる比重の液温20℃の硝酸コバルト水溶液に5分間浸漬した後、続いてアルカリ処理、水洗、乾燥を行ない活物質表層へのコバルト添加量を変化させた陽極板を作成し、利用率を測定した。第4図は硝酸コバルト含浸液の比重とコバルト添加率(活物質の水酸化ニッケルに対する活物質表層の水酸化コバルトの割合)との関係を示す図面であり、第5図はコバルト添加率と利用率との関係を

示す図面である。第4図より硝酸コバルト含浸液の比重を変化させることで、コバルトの添加量を変化させられることがわかる。コバルトの添加量を変化させる方法として同じ比重の含浸液を用い含浸時間を変化させる方法も考えられるが、前述のとおり、長時間の硝酸コバルト水溶液への浸漬は利用率の低下を招き好ましくない。また第5図からわかるようにコバルト添加が少ない場合は、コバルトの添加に伴なり利用率の向上がうかがえるが、利用率はまだ十分ではなく、それと同時に充放電サイクルでの劣化が大きくなる(後述)。コバルト添加が多すぎる場合は、コバルトの添加に伴ない利用率の低下がうかがわれ、またガス発生による極板の部分的剥離が生じ、コバルトのセパレーターへの移動が著しくなり電池構成時にショート等の危険を伴なり。このコバルト添加が多すぎる場合の利用率の低下の原因は、極板内の空孔の一部がコバルトに閉鎖され、また活物質表面に存在するコバルト層が厚くなり過ぎ、電解液の拡散、浸透が制限されるためと推測される。上述

作成した。この極板をCとする。

実施例4

前記ベース極板をコバルトとニッケルのモル比で3対1である比重1.4の硝酸塩水溶液に室温で5分間浸漬し、続いて乾燥、アルカリ処理、水洗、乾燥を行なって水酸化コバルトの添加量が活物質に対して約2.8%である極板を作成した。この極板をDとする。

実施例5

実施例4のうち、比重1.4の硝酸塩水溶液のコバルトとニッケルのモル比を1対3とし、その他の条件は同一で水酸化コバルトの添加量が活物質に対して約1.6%である極板を作成した。この極板をEとする。

尚、前記ベース極板をFとして用いる。

前述のA~Fの極板の特性を調査するためニッケル板を対極として用い電解液過剰の下で極板の充放電によるサイクル試験を行なった。尚、電解液には比重1.23のKOHを用い、充電は理論容量の $0.1C \times 1.6hr$ 、また放電は $0.2C$ で行な

の様に活物質表面へコバルトの添加量には最適値があり0.5~5.0重量%が望ましい。

次に本発明の活物質表面にコバルト添加を施した陽極板の代表的実施例を以下に示し説明する。

実施例1

実験1で用いた利用率76%の極板をベース極板とし、このベース極板を比重1.4の硝酸コバルト水溶液に室温で5分間浸漬し、続いて乾燥、アルカリ処理、水洗、乾燥を行なって水酸化コバルトの添加量が活物質に対して約3.0%である極板を作成した。この極板をAとする。

実施例2

実施例1のうち浸漬時間を60分間とし、その他の条件は同一で水酸化コバルトの添加量が活物質に対して約3.5%である極板を作成した。この極板をBとする。

実施例3

実施例1のうち硝酸コバルト水溶液の比重を1.1とし、その他の条件は同一で水酸化コバルトの添加量が活物質に対して約0.5%である極板を

つた。第8図にこの試験により得られたサイクル数と容量との関係を示す。図面より、実施例の極板はいずれもベース極板に比較して容量アップがうかがわれ、A及びFの極板の体積効率を測定したところAの極板では $540mAh/cc$ 、Fの極板では $430mAh/cc$ と本発明の極板は大幅な体積効率の増加を得、また利用率においてもAの極板は95%と高利用率を示すことがわかった。しかし、D及びEの極板は活物質量が他の極板より4~8%増加しているのに活物質の利用率では低下しており、またコバルト添加量の少ないCの極板ではサイクル劣化が他の極板に比し極端に大きくなっている。

次に本発明極板とベース極板の充放電時のニッケルの価数の測定を行なうと、充電時で両極板とも価数約3.1ではほぼ同等であり、放電時では本発明極板は価数約2.1まで放電されるのに対し、ベース極板は価数約2.3までしか放電されずこの0.2の価数の差が容量アップにつながる。これはベース極板の場合、放電時に活物質表面層より充電生成

物のNiOOHが導電性の低いNi(OH)₂に変化し、放電が進行するのに従い表面層がNi(OH)₂におおわれ、内部のNiOOHの反応が進みにくくなるのに対し、本発明極板の場合は活物質表面層に放電し難いCoOOHが存在し、このCoOOHはNi(OH)₂より導電性が高いため表面層にNi(OH)₂の様な不働態層が生成しにくく、内部までNiOOHの反応が進むからと考えられる。

更にコバルト添加に関する公知技術と本発明との比較試験を行ない以下に説明する。

比較試験1

公知技術(1)は水酸化ニッケルを保持した極板をPH1.0～3.0の範囲の硝酸コバルト含浸液に浸漬し、該硝酸コバルトを水酸化コバルトに変化させることにより、極板容量が大幅に増加するというものである(特開昭51-121742号公報)。

実験1と同様の利用率76%の極板を、任意のPHの比重1.4の硝酸コバルト水溶液に室温で5

分間浸漬し、続いて乾燥、アルカリ処理、水洗、乾燥を行ない陽極板を作成し、第6図に硝酸コバルトのPHと利用率との関係を示した。第6図よりPH1～3の範囲外の硝酸コバルト水溶液を用いた場合にも同様な利用率が得られることがわかる。公知技術(1)はコバルトとニッケルの合金化の促進が原因と推察されているため、一定範囲のPHが必要なのかもしれないが、本発明ではコバルトとニッケルの混合を可能な限り防止することに意味があり、余りPHは関係しないと考えられる。すなわち本発明は公知技術(1)とその効果を得るための過程が異なっていると考えられる。

比較試験2

公知技術(2)はコバルトを主成分とする含浸液を1回以上用いることによりサイクル劣化が防止できるというものである(特公昭57-5018号公報)。

実験3と同一条件で活物質表面層のコバルト添加量を変化させた陽極板を作成し、第7図にコバルト添加率と初回の充電効率との関係を示した。公

知技術(2)は、含浸されたコバルトの内75～80%は充電されるが放電されず、陰極活物質中には陽極活物質が完全放電されてもなお放電されないコバルト相当分のカドミウムが充電状態で残るため陰極支配にはならずサイクル劣化しないというものであり、すなわち、陽極の初回の充電効率が下がる訳であるが、第7図に示す様に本発明ではコバルト添加量が少ない場合には逆に高い充電効率を示した。これは、コバルト層が放電せずに残ったとしても、それ以上にニッケルの放電が深くまで進むためと考えられる。尚、本発明者らの実験によれば上述の公知技術(2)の効果を得るには10%以上のコバルト添加が必要であった。

(一) 発明の効果

水酸化ニッケルに対し0.5～5重量%の水酸化コバルトを活物質表面に存在させる本発明によれば、活物質の利用率が高く、大幅な極板の体積効率アップ及び容量アップが行なわれた陽極板が得られ、また、含浸液の硝酸塩の75%以上を硝酸コバルトとし、含浸時間X(分)と含浸液温Y(

℃)の関係を

$$X \leq (95 - Y) / 2.5$$

の範囲とする場合には、前述の効果をより一層高めることが出来る。

4. 図面の簡単な説明

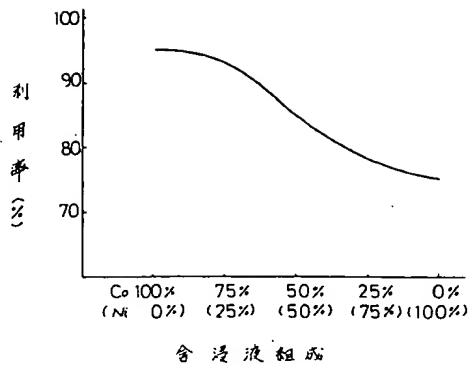
第1図は含浸液中のコバルトとニッケルの組成と利用率との関係を示す図面、第2図は硝酸コバルト含浸液への含浸時間と利用率との関係を示す図面、第3図は高利用率を得るための含浸時間と含浸液温との関係を示す図面、第4図は、含浸液の比重とコバルト添加率との関係を示す図面、第5図は、コバルト添加率と利用率との関係を示す図面、第6図は含浸液のPHと利用率との関係を示す図面、第7図はコバルト添加率と充電効率との関係を示す図面、第8図は、サイクル数と容量との関係を示す図面である。

出願人 三洋電機株式会社

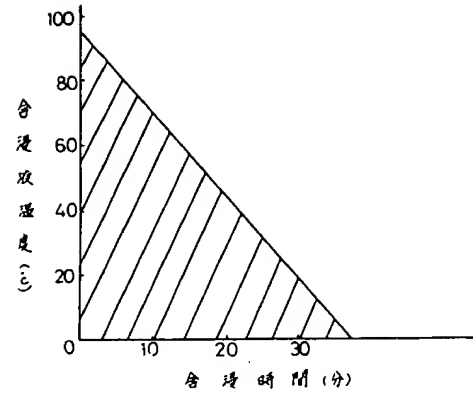
代理人 井理士 佐野 静夫



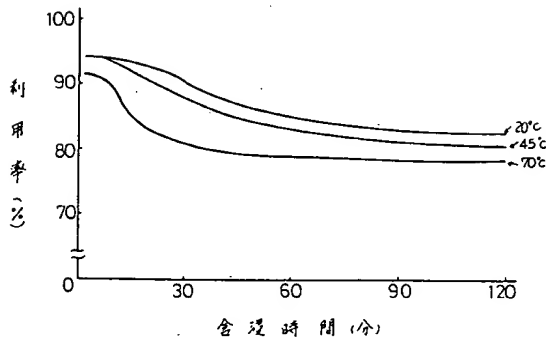
第1図



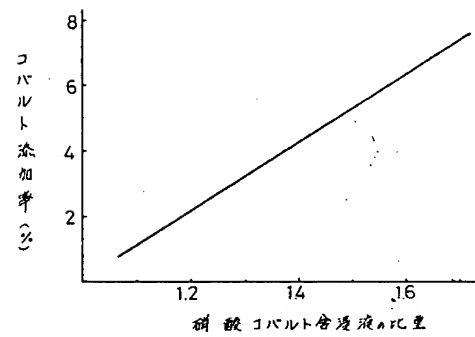
第3図



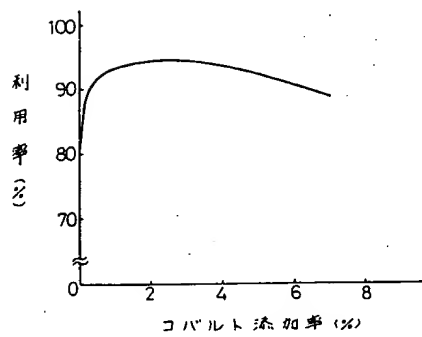
第2図



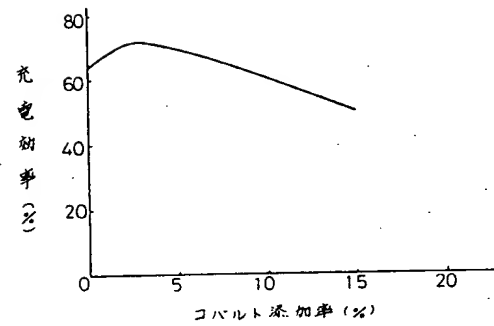
第4図



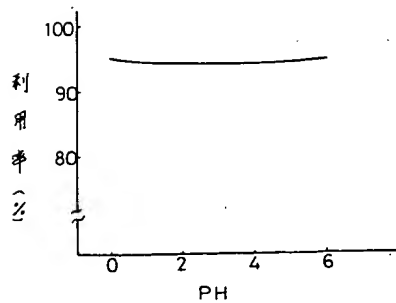
第5図



第7図



第6図



第8図

